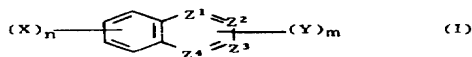


90-364868/49 AB9 E13 L03 V07 JAPS 07.12.89
 JAPAN SYNTHETIC RUBBER *JO 2262-627-A
 08.12.88-JP-308825 (+JP-316597) (25.10.90) C07d-215/18
 C07d-237/28 C07d-239/74 C07d-241/44 C07d-401/04 G02f-01/35
 Organic nonlinear optical element - comprises e.g. substd.
 quinoline derivs., useful as wavelength converting element
 C90-158646

An organic nonlinear optical element comprises a cpd. of formula (I):



Z^1, Z^2, Z^3 and Z^4 = one or two = N and others are carbon atom or -CH-;
 X and Y = electron attractive group such as -NO₂, -CN, -COR¹, -SO₂R¹, -SOR¹, -CF₃, -CCl₃, -COOR¹ or halogen atom (R¹ = H, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, alkoxy or aryloxy group) or electron donating group such as -R¹, -NH₂, -NHCOCH₃.

A(8-M9C, 9-A2) E(6-D2, 6-D3, 6-D6) L(3-D1D)

-N(R²)₂, -N⁺A, -NHNH₂ or -OR² (R² = H, alkyl or aryl group, and -N⁺A = cyclic amino group);

n = 1-4; and
 m = 1-3.

USE/ADVANTAGE

The nonlinear optical element is useful as wave length converting element and has comparable SHG characteristics with those of urea and is stable at room temp. and easily obtained as single crystals.

PREPARATION

(I), e.g. substituted quinoline derivatives can be synthesized by treating aniline having substituent with α,β-unsatd. carbonyl cpd., treating o-aminobenzaldehydes with aldehyde or ketone or introducing directly substituent into quinoline skeleton of quinoline cpd.

Single crystal of the cpd. (I) can be obtained by e.g. cooling-, slow evaporation-, recrystallisation-, sublimation- or zone melting method.

The nonlinear optical element can be made by e.g. dispersing fine crystals of the cpd. into high polymer matrix

J02262627-A*

or by aligning the molecules dispersed in high polymer matrix by applying an external electric field.

POLYMER MATERIAL

The high polymer matrix is of e.g. polymethyl (meth)acrylate or polystyrene.(7ppW50RBHDwgNo0/0).

J02262627-A

⑬ Int. Cl.³
G 02 F 1/35識別記号
5 0 4庁内整理番号
7348-2H※

⑭ 公開 平成2年(1990)10月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 有機非線形光学素子

⑯ 特 願 平1-316597

⑰ 出 願 平1(1989)12月7日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)12月8日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-308825

㉑ 発 明 者 杉 山 常 俊 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉒ 発 明 者 重 本 建 生 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉓ 発 明 者 神 谷 真 美 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉔ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉕ 代 理 人 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

明 細 書

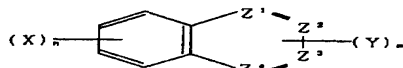
1. 発明の名称

有機非線形光学素子

2. 特許請求の範囲

1) 下記一般式(1)で表わされる化合物からなることを特徴とする有機非線形光学素子。

一般式(1)



〔式中、Z¹、Z²、Z³およびZ⁴のうち1つまたは2つは窒素原子でそれ以外は炭素原子またはCHで表わされる基を表わし、

XおよびYは、-NO₂、-CN、-COR¹、-SO₂R¹、-SOR¹、-CF₃、-CCl₃、-COOR¹ およびハロゲン原子(ここで、R¹は、水素原子またはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基を示す。)から選

ばれる電子吸引性基、並びに -R¹、-NH₂、-NHCOCH₃、-N(R²)、-N≡A、-NHNH₂ および -OR² から選ばれる電子供与性基(ここで、R¹は上記と同様であり、R²は、水素原子またはアルキル基若しくはアリール基を示し、-N≡Aは、環状のアミノ基を示す。)からなる群から選ばれる置換基であり、同一であっても異なってもよく、

nは1~4の整数、mは1~3の整数を表わす。〕

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、波長変換素子として利用される有機非線形光学素子に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、非線形光学材料としては無機化合物よりなるものおよび有機化合物よりなるものが知られている。無機化合物よりなる非線形光学材料としては、KH₂PO₄、LiNbO₃、NH₄H₂PO₄などの無機強誘電体があり、一部のものは素子とし

て既に実用化されている。

一方、有機化合物よりなる非線形光学材料は、無機化合物に比べて光強度に対する破壊閾値が高く、特に電子供与性基および／または電子吸引性基を有する有機化合物は大きな非線形光学効果を有する。しかし、結晶化に際して電荷が中和されるように離集する有機化合物は、2次の非線形光学特性（以下「SHG特性」という。）を示さない。また、鏡映対称性を有する有機化合物もSHG特性を示さないが、そのような有機化合物に分子分極に影響を与えない適当な置換基を導入して当該有機化合物の結晶が対称中心を有さないものとする、SHG特性を示すものとなる。そして、最近において、無機強誘電体に比して大きな非線形光学特性を有する有機化合物として、2-メチル-4-ニトロアニリンあるいは尿素が知られるに至っている。

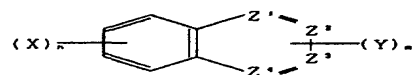
〔発明が解決しようとする課題〕

有機化合物が非線形光学材料、特に2次の非線形光学材料として有用であるためには、対称中心

〔課題を解決するための手段〕

本発明に係る有機非線形光学素子は、下記一般式（I）で表わされる化合物（以下「特定化合物」という）からなることを特徴とする。

一般式（I）



〔式中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 のうち1つまたは2つは重素原子でそれ以外は炭素原子またはCHで表わされる基を表わし、

XおよびYは、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{SOR}^1$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CCl}_3$ 、 $-\text{COOR}^1$ およびハロゲン原子（ここで、 R^1 は、水素原子またはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基を示す。）から選ばれる電子吸引性基、並びに $-\text{R}^1$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCOCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)_2$ 、 $-\text{N}\equiv\text{N}$ 、

を有さない結晶構造の化合物であることが必要であるが、さらに実用上、①SHG特性を示す結晶の製造が容易であること、②波長変換効率が高いこと、③室温で結晶が安定であること、などが重要である。

しかしながら、従来から知られている有機化合物のうち、尿素は、対称中心を有さない結晶を形成し、かつ大きな単結晶を得ることができる点では好ましいものであるが、耐湿性が低いという問題点がある。さらに2-メチル-4-ニトロアニリンは、対称中心を有さない結晶を形成してSHG特性を示し、しかもその強度が尿素の22倍と大きい点では有利であるが、大きな単結晶を得ることが困難であるという問題点を有している。

本発明は、上記問題点を解決すべく種々の研究を重ねた結果完成されたものであり、対称中心を有さない結晶であり、SHG特性を示し、大きな結晶を容易に得ることができ、しかも室温での安定性に優れた化合物からなる有機非線形光学素子を提供することを目的とする。

$-\text{NHNH}_2$ および $-\text{OR}^2$ から選ばれる電子供与性基（ここで、 R^1 は上記と同様であり、 R^2 は、水素原子またはアルキル基若しくはアリール基を示し、 $-\text{N}\equiv\text{N}$ は、環状のアミノ基を示す。）からなる群から選ばれる置換基であり、同一であっても異なってもよく、

n は1～4の整数、 m は1～3の整数を表わす。）

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の特定化合物について、一般式（I）のXおよびYの R^1 のうち、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などの炭素数1～20のもの、

アルケニル基としてはビニル基、アリル基、ホモアリル基、1,3-ブタジエニル基などの炭素数2～20のもの、

アルキニル基としてはエチニル基、プロパルギル基などの炭素数2～16のもの、

アリール基としてはフェニル基、トリル基、キ

シリル基、ビフェニル基、ナフチル基などの炭素数6~22のものを挙げることができ、

R² のうち、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などの炭素数1~20のもの、

アリール基としてはフェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基などの炭素数6~22のものを挙げることができ、

環状のアミノ基としてはピロリジニル基、ピペリジニル基、1-(2-ヒドロキシメチル)-ピロリジニル基、モルフォニル基およびそれらの類似置換基を挙げることができ、

XおよびYのうち、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などを挙げることができる。

このような特定化合物の具体例としては、

- i) 5-ニトロキノリン、6-ニトロキノリン、3-アミノキノリン、6-アミノキノリン、5-アミノ-6-ニトロキノリン、8-キノリノール、3-シアノキノリン、6-シアノキノリ

ン、3-メチル-2-キノキサリノール、2-キノキサリノールなどの置換キノキサリン誘導体、

- vi) 6-メトキシ-7-アミノキナゾリン、2-クロロキナゾリンなどの置換キナゾリン誘導体が挙げられるが、これらのうち、-NO₂、-COOH、-COOCH₃、-CNおよび-CF₃から選ばれる電子吸引性基を少なくとも1つ有し、ならびに／または -NH₂、-N(CH₃)₂、



—OCH₃ および —CH₃ から選ばれる電子供与性基を少なくとも1つ有するキノリン誘導体あるいはキノキサリン誘導体が好ましく、中でも電子吸引性基が -NO₂、-COOH、-CN および -CF₃ から選ばれる少なくとも1つであり、電子供与性基が -NH₂、-N(CH₃)₂、

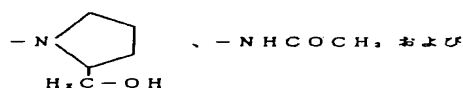
ン、4-アミノキナルジン、4-ヒドロキシキナルジン、8-ニトロキナルジン、5-アミノキノリノール、4-クロロキノリン、6-メトキシ-8-ニトロキノリン、7-クロロ-4-ヒドラジノキノリン、4-クロロ-7-トリフルオロメチルキノリン、8-ヒドロキシ-5-ニトロキノリン、4-ヒドロキシ-7-トリフルオロメチル-3-キノリンカルボン酸、2-(N-プロリノール)-6-ニトロキノリン、2-(N-プロリノール)-8-ニトロキノリンなどの置換キノリン誘導体、

- ii) 1,5-イソキノリンジオール、4-プロモイソキノリン、5-ヒドロキシイソキノリン、1-イソキノリンカルボン酸などの置換イソキノリン誘導体、

- iii) シンノリン-4-カルボン酸などの置換シンノリン誘導体、

- iv) 1,4-ジクロロフタラジンなどの置換フタラジン誘導体、

- v) 3-ヒドロキシ-2-キノキサリンカルボン



—OH から選ばれる少なくとも1つであることが特に好ましい。

本発明における特定化合物のうち、例えば置換キノリン誘導体は、スクラップ合成に代表されるように置換基を有するアニリンと α 、 β -不飽和カルボニル化合物を反応させる方法（「Organic Reactions」第7巻、59頁、1953年）、 α -アミノベンズアルデヒド類とアルデヒドあるいはケトンとを反応させる方法によって合成することができる。また、キノリン化合物のキノリン骨格に直接置換基を導入することによっても合成することができる。

置換イソキノリン誘導体は、置換基を有する部分水素化イソキノリン環化合物を合成し、これにヨウ素、酢酸第二水銀、希硝酸などの酸化剤またはパラジウム、白金、ラネーニッケルなどの脱水

触媒を作用させ、これにより、部分水素化イソキノリン環をイソキノリン環に変換する方法によって合成することができる。また、イソキノリン化合物のイソキノリン骨格に直接置換基を導入することによっても合成することができる。なお部分水素化イソキノリン環化合物の合成法の代表的なものとしては、ビシュラー-ナピエラルスキー(Bischler-Napieralski)法(「Organic Reactions」第6巻、72頁、1951年)が挙げられる。

置換シンノリン環導体は、2-アミノフェニルアセチレン類、2-アミノフェニルエチレン類、2-アミノアセトフェノン類をジアゾ化して閉環することにより合成することができる(R. C. Elderfield 著、「ヘテロサイクリック化合物」、第6巻、136頁、1957号年)。また、シンノリン化合物のシンノリン骨格に直接置換基を導入することによっても合成することができる。

置換フタラジン環導体は、置換基を有するベンズアルデヒド類と酸ヒドラジンとの反応あるい

は置換基を有する1,2-ジカルボニルベンゼン化合物とヒドラジンとの縮合反応によって合成することができる(J. Am. Chem. Soc., 第70巻、1901頁、1948年)。また、フタラジン化合物のフタラジン骨格に直接置換基を導入することによっても合成することができる。

置換キノキサリン環導体は、置換基を有するオージアミノベンゼンと1,2-ジカルボニル化合物との縮合反応によって合成することができる(Ber. 第40巻、4850頁、1907年)。また、キノキサリン化合物のキノキサリン骨格に直接置換基を導入することによっても合成することができる。

置換キナゾリン環導体は、置換基を有するオ-ニトロベンズアルデヒドとホルムアルデヒドとを反応させた後に還元する方法(J. Am. Chem. Soc., 第70巻、19頁、1948年)あるいはジヒドロキナゾリンの酸化反応(J. Org. Chem., 第12巻、405頁、1947年)によって合成することができる。また、キナゾリン化合物のキナゾリン骨格に直接置換基を導入することによっても合成するこ

とができる。

以上のようにして得られる特定化合物は、通常用いられる手法、例えば冷却法、スローエバポレーション法などの再結晶法や、昇華法またはゾーンメルティング法などの方法により、単結晶とすることができる。再結晶法により単結晶を成長させるために用いる溶媒は、使用する化合物に応じて適宜選択することができるが、例えばエタノール、トルエン、アセトン、メチルエチルケトンなどの有機溶媒を挙げることができる。また、本発明における特定化合物は、ガラスキャピラリーを利用してファイバー状に結晶化させることもできる。このときの結晶化の方法としては、ゾーンメルティング法を利用することができる。

なお、本発明の有機非線形光学素子は、微結晶状態の特定化合物を高分子マトリックス中に分散させることによっても、また高分子マトリックス中に分子状に分散させたものを外部電場を利用して配向させることによっても、SHG特性を示す素子とすることができる。この場合の高分子マト

リックスの材質としては、例えばポリメチル(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などを挙げることができるが、このうち特にポリカーボネート、ポリメチル(メタ)アクリレートなどが好ましく用いられる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。
実施例 I

市販の5-アミノ-6-ニトロキノリンを粒径が100 μ m程度の粉末にし、これをガラス基板間に充填し、これにNd:YAGレーザー(波長1.064 μ m、エネルギー350 mJ/パルス)を照射し、これによって発生するSHG特性を観測した。

このSHG強度を尿素のSHG強度と比較して示すと、下記第1表のとおりである。

実施例2~6

5-アミノ-6-ニトロキノリンの代わりに、市販の6-ニトロキノリン、5-ニトロキノリン、8-キノリノール、6-アミノキノリンおよび6-シアミノキノリンの各々を用いたほかは実施例1と同様にしてSHG特性を観測した。それらのSHG強度を尿素のSHG強度と比較して示すと、下記第1表のとおりである。

実施例7

<2-(N-ブロリノール)-8-ニトロキノリンの合成>

a) 2-クロロキノリンのニトロ化

2-クロロキノリン 14.99 g (91.6 mmol) を濃硫酸 95 g に溶解させ、この溶液を氷冷下において硫酸 97 g と濃度 70 重量% の硝酸 11 g とからなる混酸を 1 時間で滴下し、その後氷冷下で 1 時間、さらに室温で 2.5 時間攪拌して反応させた。得られた反応液を氷水中に注いで一晩静置し、析出した反応物を濾別し、これをジクロロベンゼンを用いる再結晶によって精製して、黄色の針状結晶である

c) SHG 特性の測定

5-アミノ-6-ニトロキノリンの代わりに、上記によって得られた 2-(N-ブロリノール)-8-ニトロキノリンを用いたほかは実施例1と同様にしてSHG特性を観測した。それらのSHG強度を尿素のSHG強度と比較して示すと、下記第1表のとおりである。

実施例8

<2-(N-ブロリノール)-6-ニトロキノリンの合成>

a) 2-キノリノールのニトロ化

2-キノリノール 5.00 g (34.4 mmol) を濃硫酸 35.8 g に溶解させ、この溶液を氷冷下に攪拌しながら、これに濃硫酸 37 g と濃度 70 重量% の硝酸 4 g とからなる混酸を 10 分間で滴下し、その後氷冷下で 1 時間、さらに室温で 5 時間攪拌して反応させた。得られた反応液を氷水中に注いで一晩静置し、析出物を濾別して水洗し、得られた固体を温度 170℃、圧力 0.5 mmHg の条件の昇華法によって精製して、6-ニトロ-2-キノリノール 5.62

2-クロロ-8-ニトロキノリン 2.4 g を得た。

収率は 12% であった。

b) 2-クロロ-8-ニトロキノリンのアミノ化

上記によって得られた 2-クロロ-8-ニトロキノリン 1.00 g (4.8 mmol) を窒素ガス環境下において水冷しながら、これに N-メチルピロリジノン 5 ml を加え、これに、L-ブロリノール 0.5 g (5.3 mmol) とドライトリエチルアミン 0.6 g (5.8 mmol) と N-メチルピロリジノン 2 ml との混合物をゆっくりと滴下し、室温で一晩反応させた。次いで、得られた反応液に水を加え酢酸エチルで抽出を行い、乾燥し、濃縮して固体化合物を得た。

得られた化合物をメタノールに溶解し、この溶液にヘキサンを加える再結晶法によって精製して、オレンジ色の針状結晶 0.65 g を得た。

この化合物について行った核磁気共鳴吸収スペクトル (NMR)、赤外線吸収スペクトル (IR) および質量分析により、この化合物は 2-(N-ブロリノール)-8-ニトロキノリンと同定された。収率は 50% であった。

g を得た。収率は 86% であった。

b) 6-ニトロ-2-キノリノールのトシル化

上記によって得られた 6-ニトロ-2-キノリノール 5.62 g (29.5 mmol) を 100 ml の塩化メチレンに溶解させ、この溶液を氷冷下に攪拌しながらこれに塩化 p-トルエンスルホン 9.0 g (47.2 mmol) とトリエチルアミン 6.6 ml (47.4 mmol) と 4-ジメチルアミノピリジン 0.36 g (2.95 mmol) とを加えて氷冷下で 1 時間、さらに室温で 10 時間攪拌を続けて反応させた。得られた反応液に水を加えてトルエンで抽出し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水炭酸カリウムで乾燥した。そして溶媒を留去して得られた固体を酢酸エチルを用いる再結晶法によって精製して、6-ニトロ-2-(4-トルエンスルホンオキシ)-キノリン 8.95 g を得た。収率は 88% であった。

c) 6-ニトロ-2-(4-トルエンスルホンオキシ)-キノリンのアミノ化

上記によって得られた 6-ニトロ-2-(4-

トルエンスルホニルオキシ) - キノリン 8.95 g (26.0mmol) を N-メチルピロリドン 120 ml 中に溶解させ、この溶液を氷冷下に攪拌しながら、これに N-ブロリノール 2.8 ml (28.4mmol) とトリエチルアミン 4.5 ml (32.3mmol) とを加えて氷冷下で 1 時間、さらに室温で 12 時間攪拌を続けて反応させた。得られた反応液の性状を濃度 5 重量% の塩酸水溶液により弱酸性にした後、水を加えて酢酸エチルで抽出し、有機層を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、その後溶媒を除去し、得られた残渣を酢酸エチルを用いる再結晶法によって精製して、固体化合物 5.54 g を得た。

この化合物について行った NMR、IR および質量分析により、この化合物は 2-(N-ブロリノール) - 6-ニトロキノリンと同定された。収率は 78% であった。

d) SHG 特性の測定

5-アミノ-6-ニトロキノリンの代わりに、上記によって得られた 2-(N-ブロリノール) - 6-ニトロキノリンを用いたほかは実施例 1 と同

様にして SHG 特性を観測した。それらの SHG 強度を尿素の SHG 強度と比較して示すと、下記第 1 表のとおりである。

第 1 表

実施例 No.	特 定 化 合 物	SHG 相対強度
1	5-アミノ-6-ニトロキノリン	5.0
2	8-ニトロキノリン	1.5
3	5-ニトロキノリン	1.0
4	8-キノリノール	1.5
5	6-アミノキノリン	1.0
6	6-シアノキノリン	1.0
7	2-(N-ブロリノール) - 8-ニトロキノリン	1.0
8	2-(N-ブロリノール) - 6-ニトロキノリン	1.0

〔発明の効果〕

本発明に係る有機非線形光学素子は、SHG 特性が尿素と同等またはそれ以上であり、しかも室温で安定であり、また、容易に単結晶として得る

ことができ、従って波長変換素子として好適に利用することができる。

代理人 弁理士 大 井 正 彦



第1頁の続き

⑤Int. Cl. *

// C 07 D 215/18
215/26
215/38
215/48
237/28
237/30
239/74
239/78
241/44
401/04

識別記号

庁内整理番号

8413-40
8413-400
8413-400
8413-400
6529-400
6529-400
6529-400
6529-400
6529-400
6742-40

⑦発明者 大田

利幸

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内